ACRYLIC COPOLYMER COMPOSITION, METHOD FOR PREPARING ACRYLIC COPOLYMER AND VINYL CHLORIDE RESIN COMPOSITION CONTAINING THE ACRYLIC COPOLYMER

5

10

15

20

Technical Field

본 발명은 아크릴계 공중합체 조성물, 이 조성물로부터 아크릴계 공중합체를 제조하는 방법 및 이를 포함하는 염화비닐계 수지 조성물에 관한 것이다. 더욱 상세하게는 염화비닐 수지(Polyvinylchloride, PVC)에 첨가되어 우수한 발포성의 염화비닐 수지를 제공하거나, 충격보강제와 혼합되어 첨가됨으로써 염화비닐 수지의 충격강도를 더욱 향상시키는 아크릴계 공중합체 및 이를 포함하는 염화비닐계 수지 조성물에 관한 것이다.

Background Art

염화비닐계 수지는 염화비닐을 50% 이상 함유하는 중합체로서, 가격이 저렴하고, 경도 조절이 용이하며, 대부분의 가공기기에 적용 가능하여 응용 분야가 다양하다. 게다가, 물리적, 화학적 성질이 우수한 성형체를 제공하므로 여러 분야에서 광범위하게 사용되고 있다.

이렇게 광범위하게 사용되는 염화비닐수지는 충격강도, 가공성, 열안 정성, 열변형온도에 있어서 여러 단점들을 갖는다. 따라서, 이를 보완하기 위한 첨가제들이 개발되어 사용되고 있다. 이러한 염화비닐계 수지의 첨가 제로는 충격보강제, 가공조제, 안정제, 충진제 등을 들 수 있으며, 용도에 따라 적절하게 선택하여 사용되었다. 근래에는 염화비닐계 수지를 경량화하고, 성형품 가격을 저하시키기 위한 수단으로서 발포성형에 대한 관심이 고조되고 있다. 그러나, 염화비닐계 수지만으로 발포성형하면 충분한 연신 및 용융강도를 얻을 수 없어 성형품의 외관이 불량하고, 발포 셀이 크고 균일하지 않아 발포배율이 낮은 단점이 있다. 따라서, 이러한 단점을 보완하기 위하여 염화비닐계 수지에메틸 메타크릴레이트를 주성분으로 하는 가공조제를 발포제와 혼합하여 첨가하는 방법이 일반적으로 사용되었다.

미국특허 제6,140,417호는 가공성 향상과 발포성 개선을 위하여 메틸메타크릴레이트, 알킬 아크릴레이트와 알킬 메타크릴레이트 중에서 선택되는 1종의 화합물 및 공중합 가능한 비닐 단량체를 전체 3단계 중합으로 제조하는 방법에 관하여 게재하고 있는데, 유리전이 온도(Glass Transition Temperature, 이하 Tg)를 낮게 조절하는 1단계 중합, 1단계 대비 유리전이온도를 보다 높게 조절하는 2단계 중합 및 2단계 대비 유리전이온도를 보다 낮게 조절하는 3단계 중합으로 이루어져 있다.

10

15

20

그리고, 미국특허 제6,221,966호는 염화비닐수지의 가공성 향상과 투명성, 발포성의 개선을 위하여 전체 2단계 중합으로 제조하는 방법에 관하여 게재하고 있는데, 입경의 크기를 작게 조절하고, 안쪽 층은 메틸 메타크릴레이트의 함유율을 적게 하여 유리전이 온도(Tg)를 낮게 하였으며, 바깥층은 이와 반대로 유리전이 온도를 높게 하였다. 그러나 이러한 방법들은 가공성 향상과 발포 셀의 균일성이 다소 미흡하다.

또한, 미국특허 제6,391,976호는 메틸 메타크릴레이트와 탄소수가 3~5인 알킬 메타크릴레이트로 이루어진 가공조제를 소량 첨가하는 방법을 게재하고 있으나, 가공성과 발포 특성을 충족하고 있지 못하다.

그 외 염화비닐 수지의 여러 단점을 보완하기 위하여 첨가제들을 사 5 용함에 있어서, 여러 가지의 첨가제를 하나로 통합하는 즉, 동시에 여러 역 할을 하는 첨가제에 대한 연구가 진행되고 있는데, 특히, 최근에는 충격보 강제와 가공조제의 특성을 동시에 가지는 첨가제에 대한 연구가 있었다.

이러한 예로써, 유럽특허 제1,111,001호는 염화비닐수지의 첨가제로 충격보강제와 가공조제를 라텍스 상태로 혼합한 후 응집과 건조를 실시하여 5 충격보강제 입자와 가공조제 입자를 동시에 갖는 분말입자를 염화비닐수지 에 첨가하여 충격강도를 증가시킬 수 있는 방법에 관하여 게재하고 있으나, 이러한 방법은 라텍스 상태의 혼합에 의해 이루어져야 하기 때문에 제조방 법이 협소하고, 발포 성형체 가공에 관한 정보를 제공하지 않으며, 충분한 충격강도를 제공하지 못하고 있다.

10

15

20

25

Disclosure of Invention

상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 본 발명은 염화비닐 수지에 첨가되어 우수한 발포성의 염화비닐 수지를 제공하고, 충격보강제와 혼합되 어 첨가됨으로써 염화비닐 수지의 충격강도를 더욱 향상시키는 아크릴계 공 중합체 조성물을 제공함을 목적으로 한다.

또한, 본 발명은 상기 아크릴계 공중합체를 포함하는 발포성이 우수 한 염화비닐계 수지 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

또한, 본 발명은 상기 아크릴계 공중합체 및 충격보강제를 포함하는 충격강도가 향상된 염화비닐계 수지 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 가교제와 알킬 아크릴레이트 계 단량체 5 내지 15중량%로부터 제조되는 가교체; 메틸 메타크릴레이트 55 내지 90중량%; 및 알킬 아크릴레이트 화합물과 알킬 메타크릴레이트 화합물 로 이루어지는 군으로부터 1 종 이상 선택되는 단량체 5 내지 40중량%;로 이루어짐을 특징으로 하는 아크릴계 공중합체 조성물을 제공한다.

상기 알킬 아크릴레이트계 가교체의 팽윤도는 3 내지 10일 수 있다.

상기 알킬 아크릴레이트계 가교체는 가교제와 알킬 아크릴레이트 화합물로부터 제조될 수 있다.

상기 가교제는 아릴 메타크릴레이트, 트리메틸올프로판, 트리아크릴 레이트 및 디비닐 벤젠으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

상기 가교체의 알킬 아크릴레이트 화합물은 알킬기의 탄소수가 1~18 인 선형, 곁가지형 또는 시클릭형일 수 있다.

5

상기 가교체의 알킬 아크릴레이트 화합물은 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, 라우릴 아크릴레이트, 스테아릴 아크 릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트 및 시클로헥실 아크릴레이트로 이루어 지는 군으로부터 1 종 이상 선택될 수 있다.

상기 단량체로서의 알킬 아크릴레이트 화합물은 알킬기의 탄소수가 1~18인 선형, 곁가지형 또는 시클릭형이고, 알킬 메타크릴레이트 화합물은 알킬기의 탄소수가 2~18인 선형 또는 시클릭형일 수 있다.

상기 단량체로서의 알킬 아크릴레이트 화합물은 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, 라우릴 아크릴레이트, 스테아릴 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트 및 시클로헥실 아크릴레이트로 이루어지는 군으로부터 1 종 이상 선택되고, 알킬 메타크릴레이트 화합물은 n-부틸 메타크릴레이트, 라우릴 메타크릴레이트, 스테아릴 메타크릴레이트, 트리데실 메타크릴레이트 i-부틸 메타크릴레이트, t-부틸 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트 및 시클로헥실 메타크릴레이트로 이루어지는 군으로부터 1 종 이상 선택될 수 있다.

상기 아크릴계 공중합체의 중량평균분자량은 1,000,000 내지 12.000,000일 수 있다.

또한, 본 발명은 가교제와 알킬 아크릴레이트계 단량체 5 내지 15중 25 량%로부터 제조되는 팽윤도가 3 내지 10인 가교체; 메틸 메타크릴레이트 55 내지 90중량%; 및 알킬 아크릴레이트 화합물과 알킬 메타크릴레이트 화합물로 이루어지는 군으로부터 1 종 이상 선택되는 단량체 5 내지 40중량%을 유화중합, 현탁중합 또는 용액중합에 의하여 중합되는 것을 특징으로 하는 아크릴계 공중합체 조성물의 제조방법을 제공한다.

5

10

20

상기 유화중합에 의하여 제조되는 아크릴계 공중합체 조성물의 제조 방법은 가교제와 알킬 아크릴레이트계 단량체 5 내지 15중량%로부터 팽윤도가 3 내지 10인 알킬 아크릴레이트계 가교체를 제조하는 단계; 상기 알킬 아크릴레이트계 가교체를 제조하는 단계 이전에 또는 이후에 메틸 메타크릴레이트 27.5 내지 45중량%, 알킬기의 탄소수가 1~18인 알킬 아크릴레이트 화합물과 알킬기의 탄소수가 2~18인 알킬 메타크릴레이트 화합물로 이루어지는 군으로부터 1 종 이상 선택되는 단량체 2.5 내지 20중량%, 유화제, 중합개시제 및 산화환원 촉매를 첨가하여 유화중합하는 단계; 및 메틸 메타크릴레이트 27.5 내지 45중량%, 알킬기의 탄소수가 1~18인 알킬 아크릴레이트 화합물과 알킬기의 탄소수가 2~18인 알킬 메타크릴레이트 화합물로 이루어지는 군으로부터 1 종 이상 선택되는 단량체 2.5 내지 20중량%, 유화제, 중합개시제 및 산화환원 촉매를 더 첨가하여 유화중합을 완료하는 단계;를 포함하여 이루어질 수 있다.

또한, 본 발명은 상기의 아크릴계 공중합체 0.1 내지 20 중량%를 포함하여 이루어짐을 특징으로 하는 염화비닐계 수지 조성물을 제공한다.

또한, 본 발명은 상기의 아크릴계 공중합체 5 내지 30중량% 및 충격 보강제 70 내지 95중량%를 포함하여 이루어짐을 특징으로 하는 염화비닐계 수지 조성물을 제공한다.

상기 충격보강제는 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌(ABS), 메틸 메타 크릴레이트-부타디엔-스티렌(MBS) 및 아크릴계 화합물로 이루어진 군으로부 25 터 선택될 수 있다. 이하. 본 발명에 대하여 상세히 설명하면 다음과 같다.

일정한 비율의 특정 가교체와 비가교 중합체로 이루어진 발명의 아크 릴계 공중합체 조성물은 염화비닐계 수지에 첨가되어 우수한 발포성의 염화 비닐 수지를 제공하고, 충격보강제와 혼합되어 첨가됨으로써 충격보강제를 단독으로 사용하였을 때 보다 더 높은 충격강도를 발현하는 염화비닐 수지 를 제공함에 특징이 있다.

즉, 본 발명의 아크릴계 공중합체 조성물은 가교제와 알킬 아크릴레이트계 단량체 5 내지 15중량%로부터 제조되는 가교체 및 메틸 메타크릴레이트 55 내지 90중량%와 알킬 아크릴레이트 화합물과 알킬 메타크릴레이트 화합물로 이루어지는 군으로부터 1종 이상 선택되는 단량체 5 내지 40중량%의 비가교 공중합체로 이루어진다.

10

15

20

상기 알킬 아크릴레이트계 가교체는 팽윤도가 3 내지 10로 유리전이 온도가 낮은 것이 바람직하다. 알킬 아크릴레이트계 가교체는 본 발명의 아크릴계 공중합체에서 팽윤도를 증가시켜서 다이 스웰 특성을 향상시키는 역할을 하는 것으로, 가교제와 알킬 아크릴레이트 화합물로부터 제조되어, 팽윤도가 3 내지 10인 것이 바람직하다. 팽윤도가 3 미만인 경우는 효과적인 다이 스웰(die swell)을 발현하지 못하고, 팽윤도가 10을 초과하는 경우에는 염화비닐계 수지의 첨가제로 사용되었을 때 가공을 균일하게 하지 못하여 양호한 발포 성형체를 제공하지 못한다.

상기와 같이 가교체 제조를 위한 가교제와 알킬 아크릴레이트 단량체는 5 내지 15중량%인 것이 바람직한데, 5중량% 미만인 경우는 충분한 발포배율의 성형물을 형성하지 못하고, 15중량%를 초과하는 경우에는 작고 균일한 발포셀을 형성하지 못한다.

상기 가교제로는 아릴 메타크릴레이트, 트리메틸올프로판, 트리아크 25 릴레이트, 디비닐 벤젠 등이 바람직하다. 또한, 가교체를 형성하는 알킬 아크릴레이트 화합물은 알킬기의 탄소수가 1~18인 선형, 곁가지형 또는 시클릭형인 것이 바람직한데, 더욱 바람직하게는 상기 알킬 아크릴레이트 화합물이 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, 라우릴 아크릴레이트, 스테아릴 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 시클로헥실 아크릴레이트 등이다.

본 발명에서 비가교 중합체를 형성하는 메틸 메타크릴레이트는 아크릴계 공중합체 조성물 전체에서 55 내지 90중량%인 것이 바람직하며, 55중량% 미만인 경우에는 염화비닐 수지와 상용성이 저하되어 가공성이불량해지고, 90중량%를 초과하는 경우에는 염화비닐계 수지 조성물 내에서의 분산성이 저하되어 미겔화물(fish-eye)이 생성될 수 있다. 더욱바람직하게는 70 내지 80중량%이다.

또한, 본 발명의 비가교 중합체를 형성할 수 있는 알킬 아크릴레이트 화합물은 알킬기의 탄소수가 1~18인 선형, 곁가지형 또는 시클릭형이고, 알킬 메타크릴레이트 화합물은 알킬기의 탄소수가 2~18인 선형 또는 시클릭형인 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는 알킬 아크릴레이트 화합물은 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, 라우릴 아크릴레이트, 스테아릴 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 시클로헥실 아크릴레이트 등이고, 알킬 메타크릴레이트 화합물은 n-부틸 메타크릴레이트, 라우릴 메타크릴레이트, 스테아릴 메타크릴레이트, 트리데실 메타크릴레이트 i-부틸 메타크릴레이트, t-부틸 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트, 시클로헥실 메타크릴레이트 등이다.

상기와 같은 조성으로 구성된 아크릴계 공중합체에서 가교체를 제외 한 부분의 중량평균분자량은 1,000,000 내지 12,000,000인 것이 바람직하다.

본 발명의 아크릴계 공중합체의 중합방법은 특별히 제한하지 않으나, 5 유화중합, 현탁중합, 용액중합 등의 중합방법이 바람직하며, 더욱 바람직하 게는 유화중합이다.

15

20

25

즉, 본 발명의 아크릴계 공중합체는 가교제와 알킬 아크릴레이트 단량체 5 내지 15중량%로부터 팽윤도가 3 내지 10인 알킬 아크릴레이트계 가교체를 준비하는 단계; 상기 알킬 아크릴레이트계 가교체를 준비하는 단계 이전에 또는 이후에 메틸 메타크릴레이트 27.5 내지 45중량%, 알킬기의 탄소수가 1~18인 알킬 아크릴레이트 화합물과 알킬기의 탄소수가 2~18인 알킬메타크릴레이트 화합물로 이루어지는 군으로부터 1 종 이상 선택되는 단량체 2.5 내지 20중량%, 유화제, 중합개시제 및 산화환원 촉매를 첨가하여 유화중합하는 단계; 및 메틸 메타크릴레이트 27.5 내지 45 중량%, 알킬기의 탄소수가 1~18인 알킬 아크릴레이트 화합물과 알킬기의 탄소수가 2~18인 알킬 메타크릴레이트 화합물과 알킬기의 탄소수가 2~18인 알킬 메타크릴레이트 화합물로 이루어지는 군으로부터 1 종 이상 선택되는 단량체 2.5 내지 20중량%, 유화제, 중합개시제 및 산화환원 촉매를 더 첨가하여 유화중합을 완료하는 단계;를 포함하여 이루어지는 제조방법에 의하여제조될 수 있다.

상기 유화제는 아크릴계 공중합체를 제조하기 위하여 사용된 모든 성분들 전체에서 0.5 내지 5 중량%인 것이 바람직하다. 그리고, 유화제의 종류로는 특별히 제한되지 않으나, 알리파틱 에스테르(aliphatic ester), 알킬 벤젠 설포네이트(alkyl benzene sulfonate), 알킬 포스페이트 염(alkyl phosphate salt), 디알킬 설포석시네이트(dialkyl sulfosuccinate) 등의 음이온성 유화제, 폴리옥시에틸렌 알킬 에테르(polyoxyethylene alkyl ether), 알킬 아민 에스테르(alkylamine esters) 등의 비이온성 유화제들을 단독으로 또는 2 종 이상 혼합하여 사용하는 것이 바람직하다.

상기 가교제는 아크릴계 공중합체를 제조하기 위하여 사용된 모든 성분들 전체에서 0.01 내지 0.3중량%인 것이 바람직하다. 그리고, 가교제의 종류로는 아릴 메타크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 디 비

닐벤젠 등이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 아크릴레이트계 화합물이다.

상기 중합개시제는 아크릴계 공중합체를 제조하기 위하여 사용된 모든 성분들 전체에서 0.0005 내지 0.005 중량%인 것이 바람직하다. 그리고, 중합개시제의 종류로는 포타슘퍼설페이트(potassium persulfate), 암모니움퍼설페이트(ammonium persulfate), 소디움퍼설페이트(sodium persulfate) 등의 수용성 개시제, t-부틸 하이드로퍼옥사이드(t-butyl hydroperoxide), 큐멘 하이드로퍼옥사이드(cumene hydroperoxide), 벤조일 퍼옥사이드 (benzoyl peroxide), 라우릴 퍼옥사이드(lauryl peroxide)와 같은 유기 퍼옥사이드 등의 지용성 개시제, 레독스 개시제 등이 바람직하다.

상기 산화환원 촉매는 아크릴계 공중합체를 제조하기 위하여 사용된모든 성분들 전체에서 0.01 내지 0.1중량%인 것이 바람직하다. 산화환원촉매의 종류로는 나트륨 포름알데히드설폭실레이트, 디소듐 에틸렌디아민테트라아세테이트, 포름알데히드 소듐 설폭실레이트, 페러스 설페이트, 황산제1철, 에틸렌소듐 디아민테트라아세테이트, 제2황산구리 등이 바람직하다.

10

15

20

25

유화중합에 의하여 제조된 라텍스 상태의 아크릴계 공중합체는 응집, 탈수 및 건조 단계들을 통하여 분말상태의 아크릴계 공중합체로 제조될 수 있다.

또한, 본 발명은 상술한 바와 같은 아크릴계 공중합체 조성물이 우수한 발포성의 염화비닐계 수지 조성물의 첨가제로 채택되어, 염화비닐 수지 100중량부에 대하여 아크릴계 공중합체 조성물 0.1 내지 20중량부를 포함하여 이루어지는 염화비닐계 수지를 제공한다. 상기 함량 범위내의 아크릴계 공중합체 조성물을 채택하는 것이 염화비닐계 수지의 압출 발포 가공에 중요한 인자인 수지의 용융 강도와 다이 스웰(die swell)을 향상시켜 바람직한 발포밀도, 발포배율, 발포셀의 균일성 등을 갖는 발포 성형체를 제공한다.

또한, 본 발명은 염화비닐 수지 100중량부에 대하여 충격보강제 70 내지 95중량부 및 상술한 바와 같은 아크릴계 공중합체 조성물 5 내지 30중 량부를 포함하여 이루어지는 염화비닐계 수지를 제공한다. 이는 본 발명의 아크릴계 공중합체 조성물이 충격보강제와 함께 채택되어, 충격보강제가 단 5 독으로 첨가된 경우보다 충격강도를 더욱 향상시키는 역할을 하게 되는 것 이다. 또한, 상기 함량 범위내의 아크릴계 공중합체 조성물을 채택하는 것 이 충분한 충격강도를 갖는 성형체를 제공한다.

상기 충격보강제로는 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌(ABS), 메틸 메타크릴레이트-부타디엔-스티렌(MBS), 아크릴계 개질제(acrylic modifier) 등이 바람직하며, 성형품의 내후성을 위하여 아크릴계 개질제를 사용하는 것이 바람직하다.

이하, 하기의 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하지만, 본 발명의 범위가 실시예에 한정되는 것은 아니다.

Modes for Carrying Out the Invention

실시예 1 내지 10 및 비교예 1 내지 7: 아크릴계 공중합체의 제조 [실시예 1]

(1) 아크릴 공중합체의 제조

15

교반기, 온도계, 질소 투입구, 순환 콘덴서를 장착한 3ℓ의 4구 플라스크 반응기에 이온교환수 420g, 8% 지방산 칼륨염 용액 10g, 부틸 아크릴 레이트 59.5g 및 아릴메타크릴레이트 0.5g를 첨가하여 에멀젼으로 만들었다. 에멀젼으로 만든 후 반응기의 내부 온도를 62℃로 유지하고 질소분위기로 치환한 후 t-부틸 하이드로퍼옥사이드(t-butyl hydroperoxide, 10% 희석 약) 0.45g, 활성화 용액 12g를 첨가하여 1차 회분식 반응을 수행하였는데,

활성화 용액은 디소듐 에틸렌디아민테트라아세테이트(disodium ehtylenediaminetetraacetate, EDTA) 0.017g, 포름알데히드 소듐 설폭실레이트(formaldehyde sodium sulfoxylate, SFS) 0.04g, 페러스 설페이트 (ferrous sulfate) 0.001g 및 이온교환수 1.406g로 이루어진 것을 사용하였5 다.

1차 반응이 종료된 후 1시간 동안 동일한 온도에서 교반시키고, 반응기의 내부 온도를 40℃로 조절한 후 이온교환수 162g, 8% 지방산 칼륨염 용액 25g, 메틸 메타크릴레이트와 부틸 아크릴레이트를 85:15의 비율로 혼합한 단량체 혼합물(메틸 메타크릴레이트 229.5g와 부틸 아크릴레이트 40.5g를 혼합한 단량체 혼합물)를 첨가하여 에멀젼을 만들었다. 에멀젼을 만든후 반응기의 내부 온도를 40℃로 유지하고 질소분위기로 치환한 후, t-부틸하이드로퍼옥사이드(10% 희석액) 0.3g, 1차 희분식 반응에서 사용한 것과동일한 활성화 용액 6.7g를 첨가하여 2차 회분식 반응을 수행하였다.

10

15

20

25

2차 반응이 종료된 후 1.5시간 동안 더욱 교반시키고, 반응기의 내부 온도를 40℃로 조절한 후 이온교환수 162g, 8% 지방산 칼륨염 용액 25g, 메 틸 메타크릴레이트와 부틸 아크릴레이트를 85:15의 비율로 혼합한 단량체 혼합물(메틸 메타크릴레이트 229.5g와 부틸 아크릴레이트 40.5g를 혼합한 단량체 혼합물)을 첨가하여 에멀젼을 만들었다. 에멀젼을 만든 후, 반응기 의 내부 온도를 40℃로 유지하고 질소분위기로 치환한 다음, t-부틸 하이드 로퍼옥사이드(10% 희석액) 0.3g, 1차 회분식 반응에서 사용한 것과 동일한 활성화 용액 6.7g를 첨가하여 3차 회분식 반응을 수행하였다.

3차 반응이 종료된 후 1시간 동안 더욱 교반시킨 후 라텍스 상태의 아크릴 공중합체를 제조하였다. 제조된 라텍스 상태의 아크릴 공중합체를 염화칼슘으로 응집, 탈수 및 건조시켜 분말상의 아크릴 공중합체를 제조하 였다. 이와 같은 실시예 1의 아크릴 공중합체와 후술되는 실시예 2 내지 8, 그리고 비교예 1 내지 7의 아크릴 공중합체를 제조하기 위한 각 반응단계에 서의 주요성분을 표 1에 나타내었다.

(2) 아크릴 공중합체의 팽윤도 및 중량평균분자량 측정

제조된 분말상의 아크릴 공중합체 0.3g을 테트라하이드로퓨란 (tetrahydrofuran, THF) 100ml에 50시간 동안 녹인 후 16,000rpm 회전속도로 2시간 동안 원심분리시켜 팽윤된 젤(gel) 부분과 졸(sol) 부분을 분리하여 팽윤된 젤 부분의 무게를 측정한 후 다시 건조시켜 무게를 측정하여 하기 수학식 1에 의하여 팽윤도를 계산한 후 그 결과를 표 2에 나타내었다.

【수학식 1】

5

10

팽윤도 = 팽윤된 젤 부분의 무게 / 건조된 젤 부분의 무게

또한, 졸(sol)부분을 겔 침투 크로마토그래피(Gel Permeation 5 Chromatography, GPC)를 이용하여 중량평균분자량을 측정한 후, 그 결과를 표 2에 나타내었는데, 가교체를 제외한 아크릴 공중합체의 중량 평균 분자량은 430만이었다.

[실시예 2]

20 1차 회분식 반응에서 부틸 아크릴레이트 대신 에틸 아크릴레이트를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 아크릴 공중합체를 제조하여 팽윤도 및 중량평균분자량을 측정한 후 그 결과를 표 2에 나타내 었다.

25 [실시예 3]

1차 회분식 반응에서 부틸 아크릴레이트 59.5g 대신 1:1의 비율로 혼합된 에틸 아크릴레이트와 부틸 아크릴레이트의 단량체 혼합물 59.5g를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 아크릴 공중합체를 제조하여 팽윤도 및 중량평균분자량을 측정한 후 그 결과를 표 2에 나타내었5 다.

[실시예 4]

10

15

2차 및 3차 회분식 반응에서 단량체 혼합물을 80:20의 비율로 혼합된 메틸 메타크릴레이트와 부틸 아크릴레이트의 단량체 혼합물(메틸 메타크릴레이트 216g와 부틸 아크릴레이트 54g를 혼합한 단량체 혼합물)를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 아크릴 공중합체를 제조하여 팽윤도 및 중량평균분자량을 측정한 후 그 결과를 표 2에 나타내었다.

[실시예 5]

교반기, 온도계, 질소 투입구, 순환 콘덴서를 장착한 3ℓ의 4구 플라스크 반응기에 이온교환수 532g, 8% 지방산 칼륨염 용액 25g, 80:20의 비율로 혼합된 메틸 메타크릴레이트와 부틸 아크릴레이트의 단량체 혼합물(메틸메타크릴레이트 216g와 부틸 아크릴레이트 54g를 혼합한 단량체. 혼합물)을 첨가하여 에멀젼으로 만들었다. 에멀젼으로 만든 후 반응기의 내부 온도를 40℃로 유지하고 질소분위기로 치환한 후 t-부틸 하이드로퍼옥사이드(10% 희석액) 0.3g, 실시예 1에서 사용한 동일한 활성화 용액 6.7g를 첨가하여 1차 회분식 반응을 수행하였다.

1차 반응이 종료된 후 1시간 동안 동일한 온도에서 교반시키고, 이온 교환수 50g, 8% 지방산 칼륨염 용액 10g, 부틸 아크릴레이트 59.5g, 아릴메타크릴레이트 0.5g를 첨가한 후 에멀젼을 만들었다. 에멀젼을 만든 후 반

응기의 내부 온도를 62℃로 유지하고 질소분위기로 치환한 후, t-부틸 하이드로퍼옥사이드(10% 희석액) 0.45g, 실시예 1에서 사용한 것과 동일한 활성화 용액 12 g를 첨가하여 2차 회분식 반응을 수행하였다.

2차 반응이 종료된 후 1.5시간 동안 더욱 교반시키고, 반응기의 내부 온도를 40℃로 조절한 후 이온교환수 162g, 8% 지방산 칼륨염 용액 25g, 80:20의 비율로 혼합된 메틸 메타크릴레이트와 부틸 아크릴레이트의 단량체 혼합물(메틸 메타크릴레이트 216g와 부틸 아크릴레이트 54g를 혼합한 단량체 혼합물)을 첨가하여 에멀젼을 만들었다. 에멀젼을 만든 후, 반응기의 내부 온도를 40℃로 유지하고 질소분위기로 치환한 다음, t-부틸 하이드로 퍼옥사이드(10% 희석액) 0.3g, 실시예 1에서 사용한 것과 동일한 활성화 용액 6.7g를 첨가하여 3차 회분식 반응을 수행하였다.

3차 반응이 종료된 후 1시간 동안 더욱 교반시킨 후 라텍스 상태의 아크릴 공중합체를 제조하였다. 제조된 라텍스 상태의 아크릴 공중합체를 염화칼슘으로 응집, 탈수 및 건조시켜 분말상의 아크릴 공중합체를 제조하여 팽윤도 및 중량평균분자량을 측정한 후 그 결과를 표 2에 나타내었다.

[실시예 6]

25

교반기, 온도계, 질소 투입구, 순환 콘덴서를 장착한 3ℓ의 4구 플라스크 반응기에 이온교환수 532g, 8% 지방산 칼륨염 용액 25g, 80:20의 비율로 혼합된 메틸 메타크릴레이트와 부틸 아크릴레이트의 단량체 혼합물(메틸메타크릴레이트 216g와 부틸 아크릴레이트 54g)을 첨가하여 에멀젼으로 만들었다. 에멀젼으로 만든 후 반응기의 내부 온도를 40℃로 유지하고 질소분위기로 치환한 후, t-부틸 하이드로퍼옥사이드(10% 희석액) 0.3g, 실시예 1에서 사용한 것과 동일한 활성화 용액 6.7g를 첨가하여 1차 회분식 반응을수행하였다.

1차 반응이 종료된 후 1.5시간 동안 더욱 교반시키고, 반응기의 내부 온도를 40℃로 조절한 후 이온교환수 162g, 8% 지방산 칼륨염 용액 25g, 메 틸 메타크릴레이트와 부틸 아크릴레이트를 80:20의 비율로 혼합한 단량체 혼합물(메틸 메타크릴레이트 216g와 부틸 아크릴레이트 54g를 혼합한 단량 체 혼합물)를 첨가하여 에멀젼을 만들었다. 에멀젼을 만든 후 반응기의 내 부 온도를 40℃로 유지하고 질소분위기로 치환한 후, t-부틸 하이드로퍼옥 사이드(10% 희석액) 0.3g, 실시예 1에서 사용한 것과 동일한 활성화 용액 6.7g를 첨가하여 2차 회분식 반응을 수행하였다.

2차 반응이 종료된 후 1.5시간 동안 더욱 교반시키고, 이온교환수 10 50g, 8% 지방산 칼륨염 용액 10g, 부틸 아크릴레이트 59.5g, 아릴메타크릴 레이트 0.5g를 넣고 에멀젼을 만들었다. 에멀젼을 만든 후, 반응기의 내부 온도를 62℃로 유지하고 질소분위기로 치환한 다음, t-부틸 하이드로퍼옥사이드(10% 희석액) 0.45g, 실시예 1에서 사용한 것과 동일한 활성화 용액 12g를 첨가하여 3차 회분식 반응을 수행하였다.

3차 반응이 종료된 후 1 시간 동안 더욱 교반시킨 후 라텍스 상태의 아크릴 공중합체를 제조하였다. 제조된 라텍스 상태의 아크릴 공중합체를 염화칼슘으로 응집, 탈수 및 건조시켜 분말상의 아크릴 공중합체를 제조하 여 팽윤도 및 중량평균분자량을 측정한 후 그 결과를 표 2에 나타내었다.

20 [실시예 7]

1차 회분식 반응에서 부틸 아크릴레이트 대신 에틸 아크릴레이트를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 4와 동일한 방법으로 아크릴 공중합체를 제조하여 팽윤도 및 중량평균분자량을 측정한 후 그 결과를 표 2에 나타내 었다.

15

[실시예 8]

1차 회분식 반응에서 부틸 아크릴레이트 59.5g 대신 1:1의 비율로 혼합된 에틸 아크릴레이트와 부틸 아크릴레이트의 단량체 혼합물을 59.5g로 사용한 것을 제외하고는, 실시예 4와 동일한 방법으로 아크릴 공중합체를 제조하여 팽윤도 및 중량평균분자량을 측정한 후 그 결과를 표 2에 나타내었다.

[실시예 9]

2,3차 회분식 반응에서 개시제 t-부틸 하이드로퍼옥사이드(10% 희석 10 액) 0.1g와 활성화 용액 3.4g으로 감량하여 사용한 것을 제외하고는, 실시 예 4와 동일한 방법으로 아크릴 공중합체를 제조하여 팽윤도 및 중량평균분 자량을 측정한 후 그 결과를 표 2에 나타내었다.

[실시예 10]

15 2,3차 회분식 반응에서 반응기의 내부 온도를 35℃로 유지하고 개시 제 t-부틸 하이드로퍼옥사이드(10% 희석액) 0.06g와 활성화 용액 2.3g으로 감량하여 사용한 것을 제외하고는, 실시예 4와 동일한 방법으로 아크릴 공중합체를 제조하여 팽윤도 및 중량평균분자량을 측정한 후 그 결과를 표 2에 나타내었다.

20

[비교예 1]

1차 회분식 반응에서 가교제인 아릴 메타크릴레이트를 첨가하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 제조한 아크릴 공중합체를 THF에 직접 녹여 GPC를 이용하여 중량평균분자량을 측정한 후 그 결과를 표 25 2에 나타내었다. 비교예 1,2,7은 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran)에 직접 녹여 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)를 이용하여 측정하였다.

[비교예 2]

5

10

15

20

1차 회분식 반응에서 가교제인 아릴 메타크릴레이트를 첨가하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 5와 동일한 방법으로 아크릴 공중합체를 제조한 아크릴 공중합체를 THF에 직접 녹여 GPC를 이용하여 중량평균분자량을 측정한 후 그 결과를 표 2에 나타내었다.

[비교예 3]

1차 회분식 반응에서 알킬 아크릴레이트로 부틸 아크릴레이트 58.5g 와 아릴메타크릴레이트 1.5g를 첨가한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 아크릴 공중합체를 제조하여 팽윤도 및 중량평균분자량 을 측정한 후 그 결과를 표 2에 나타내었다.

[비교예 4]

아크릴 공중합체를 제조하기 위한 1차 회분식 반응에서 알킬 아크릴 레이트로 부틸 아크릴레이트 59.9g와 아릴메타크릴레이트 0.1g를 첨가한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 아크릴 공중합체를 제조하여 팽윤도 및 중량평균분자량을 측정한 후 그 결과를 표 2에 나타내었다.

[비교예 5]

아크릴 공중합체를 제조하기 위한 1차 회분식 반응에서 알킬 아크릴 레이트로 부틸 아크릴레이트 26.78g와 아릴메타크릴레이트 0.22g를 첨가하 25 고. 2차 및 3차 회분식 반응에서 메틸 메타크릴레이트와 부틸 아크릴레이트 를 80:20의 비율로 혼합한 단량체 혼합물(메틸 메타크릴레이트 229.2g와 부틸 아크릴레이트 57.3g를 혼합한 단량체 혼합물)을 첨가한 것을 제외하고는, 실시예 4와 동일한 방법으로 아크릴 공중합체를 제조하여 팽윤도 및 중량평 균분자량을 측정한 후 그 결과를 표 2에 나타내었다.

5

20

25

[비교예 6]

아크릴 공중합체를 제조하기 위한 1차 회분식 반응에서 알킬 아크릴 레이트로 부틸 아크릴레이트 92.23g와 아릴메타크릴레이트 0.77g를 첨가하고, 2차 및 3차 회분식 반응에서 메틸 메타크릴레이트와 부틸 아크릴레이트를 80:20의 비율로 혼합한 단량체 혼합물(메틸 메타크릴레이트 202.8g와 부틸 아크릴레이트 50.7g를 혼합한 단량체 혼합물)을 첨가한 것을 제외하고는, 실시예 4와 동일한 방법으로 아크릴 공중합체를 제조하여 팽윤도 및 중량평 규부자량을 측정한 후 그 결과를 표 2에 나타내었다.

15 [비교예 7]

아크릴 공중합체를 제조하기 위하여 교반기, 온도계, 질소 투입구, 순환 콘덴서를 장착한 3ℓ의 4구 플라스크 반응기에 이온교환수 420g, 8% 지방산 칼륨염 용액 10g, 메틸 메타크릴레이트 51g, 부틸 아크릴레이트 9g 를 첨가하여 에멀젼을 만들었다. 에멀젼으로 만든 후 반응기의 내부 온도를 62℃로 유지하고 질소분위기로 치환한 후 t-부틸 하이드로퍼옥사이드 (10% 희석액) 0.45g, 실시예 1에서 사용한 한 것과 동일한 활성화 용액 12g 를 첨가하여 1차 회분식 반응을 수행하였다.

1차 반응이 종료된 후 1시간 동안 동일한 온도에서 교반시키고, 반응기의 내부 온도를 40℃로 조절한 후 이온교환수 162g, 8% 지방산 칼륨염 용액 25g, 메틸 메타크릴레이트와 부틸 아크릴레이트를 85:15의 비율로 혼합

한 단량체 혼합물(메틸 메타크릴레이트 229.5g와 부틸 아크릴레이트 40.5g)를 첨가하여 에멀젼을 만들었다. 에멀젼을 만든 후 반응기의 내부 온도를 40℃로 유지하고 질소분위기로 치환한 후 t-부틸 하이드로퍼옥사이드(10% 희석액) 0.3g, 실시예 1에서 사용한 것과 동일한 활성화 용액 6.7g를 첨가 5 하여 2차 회분식 반응을 수행하였다.

2차 반응이 종료된 후 1.5시간 동안 더욱 교반시키고, 반응기의 내부 온도를 40℃로 조절한 후 이온교환수 162g, 8% 지방산 칼륨염 용액 25g, 메틸 메타크릴레이트와 부틸 아크릴레이트를 85:15의 비율로 혼합한 단량체 혼합물(메틸 메타크릴레이트 229.5g와 부틸 아크릴레이트 40.5g를 혼합한 단량체 혼합물)을 첨가하여 에멀젼을 만들었다. 에멀젼을 만든 후 반응기의 내부 온도를 40℃로 유지하고 질소분위기로 치환한 후, t-부틸 하이드로 퍼옥사이드(10% 희석액) 0.3g, 실시예 1에서 사용한 것과 동일한 활성화 용액 6.7g를 첨가하여 3차 회분식 반응을 수행하였다.

3차 반응이 종료된 후 1시간 동안 더욱 교반시킨 후 라텍스 상태의 아크릴 공중합체를 제조하였다. 제조된 라텍스 상태의 아크릴 공중합체를 염화칼슘으로 응집, 탈수 및 건조시켜 얻은 분말상의 아크릴 공중합체를 THF에 직접 녹여 GPC를 이용하여 중량평균분자량을 측정한 후 그 결과를 표 2에 나타내었다.

실시예 11 내지 20 및 비교예 8 내지 14: 아크릴계 공중합체를 이용 한 발포 물성이 우수한 염화비닐 수지의 제조

[실시예 11]

10

20

25

(1) 아크릴 공중합체를 포함하는 염화비닐 수지의 제조(충진제 포함) 염화비닐수지(LS080, LG화학 제조) 100g에 복합안정제 KD-105(단석 산업, 열안정제와 활제를 균일하게 혼합한 복합 열안정제 겸 발포안정제) 6.4g 및 충진제(CaCO₃) 14g를 첨가한 후, 실시예 1에서 제조한 아크릴 공중합체 5g, 아조디카르본아미드(azodicarbonamide) 0.8g를 더 첨가하여 혠셀 믹서기를 이용하여 115℃까지 승온하면서 혼련(Mixing)시켜 아크릴 공중합체를 포함하는 염화비닐 수지를 제조하였다.

(2) 아크릴 공중합체를 포함하는 염화비닐 수지의 용융시간 측정 상기 (1)에서 제조한 염화비닐수지 64g을 180℃의 온도와 40rpm의 회 전속도에서 브라벤더(Braabender)를 사용하여 최소 부하부터 최대 부하까지 3 걸리는 시간을 측정한 후 그 용융시간을 표 2에 나타내었다.

(3) 아크릴 공중합체를 포함하는 염화비닐 수지의 발포성 측정

상기 (1)에서 제조한 염화비닐수지를 렉텡귤러 슬릿 다이 (rectangular slit die)를 장착한 30mm 싱글 스핀들 압출기(single spindle extruder)를 이용하여 180℃의 실린더 온도와 30rpm의 스크류 속도에서 5mm (두께)×30mm(넓이)의 직사각형 봉으로 뽑아낸 후, 길이 5mm로 절단하여 얻은 발포 성형체의 발포밀도를 비중측정기를 사용하여 측정한 후 그 결과를 표 2에 나타내었는데, 발포밀도가 낮을수록 발포성이 우수한 것이다.

15

20

25

또한, 발포배율은 아크릴공중합체를 미첨가한 발포체 밀도(a)와 아크 릴공중합체를 첨가한 발포체 밀도(b)의 비(a/b)로서 정의하는 것이고, 그 값을 계산하여 표 2에 나타내었다.

또한, 상기에서 얻은 발포 성형체의 단면을 광학현미경으로 관찰하여 발포셀이 균일한 경우 5점, 발포셀이 약간 균일하지 않은 경우 3점, 대부분의 발포셀이 균일하지 않은 경우 1점으로 하여 평가한 후 그 결과를 표 2에 나타내었다.

(4) 아크릴계 공중합체를 이용한 염화비닐 수지의 제조(충진제 포함 하지 않음)

충진제를 첨가하지 않은 것을 제외하고는 상기 (1)과 동일한 방법으 5 로 염화비닐 수지를 제조하였다.

(5) 아크릴계 공중합체를 포함하는 염화비닐 수지의 미겔화물(fisheve) 정도 측정

상기 (4)에서 제조한 염화비닐 수지를 티-다이(T-die)를 장착한 20mm 싱글 스핀들 압출기를 이용하여 180℃의 실린더 온도와 30rpm의 스크류 속 도에서 0.2mm 두께의 필름으로 뽑아낸 후 필름 표면의 정해진 영역 안에 존 재하는 미겔화물의 개수를 눈으로 관찰하여 미겔화물이 거의 없는 경우 5점, 미겔화물이 약간 생성되는 경우 3점, 미겔화물이 많이 생성되는 경우 1점으 로 하여 평가한 후 그 결과를 표 2에 나타내었다.

15

10

[실시예 12]

실시예 2에서 제조한 아크릴 공중합체를 사용하여 실시예 11와 동일한 방법으로 염화비닐 수지를 제조하여 용융시간, 발포성 및 미겔화물의 정도를 평가한 후 그 결과를 표 2에 나타내었다.

20

[실시예 13]

실시예 3에서 제조한 아크릴 공중합체를 사용하여 실시예 11와 동일한 방법으로 염화비닐 수지를 제조하여 용융시간, 발포성 및 미겔화물의 정도를 평가한 후 그 결과를 표 2에 나타내었다.

[실시예 14]

실시예 4에서 제조한 아크릴 공중합체를 사용하여 실시예 11와 동일한 방법으로 염화비닐 수지를 제조하여 용융시간, 발포성 및 미겔화물의 정도를 평가한 후 그 결과를 표 2에 나타내었다.

5

[실시예 15]

실시예 5에서 제조한 아크릴 공중합체를 사용하여 실시예 11와 동일한 방법으로 염화비닐 수지를 제조하여 용융시간, 발포성 및 미겔화물의 정도를 평가한 후 그 결과를 표 2에 나타내었다.

10

[실시예 16]

실시예 6에서 제조한 아크릴 공중합체를 사용하여 실시예 11와 동일 한 방법으로 염화비닐 수지를 제조하여 용융시간, 발포성 및 미겔화물의 정 도를 평가한 후 그 결과를 표 2에 나타내었다.

15

[실시예 17]

실시예 7에서 제조한 아크릴 공중합체를 사용하여 실시예 11와 동일한 방법으로 염화비닐 수지를 제조하여 용융시간, 발포성 및 미겔화물의 정도를 평가한 후 그 결과를 표 2에 나타내었다.

20

[실시예 18]

실시예 8에서 제조한 아크릴 공중합체를 사용하여 실시예 11와 동일한 방법으로 염화비닐 수지를 제조하여 용용시간, 발포성 및 미겔화물의 정도를 평가한 후 그 결과를 표 2에 나타내었다.

[실시예 19]

실시예 9에서 제조한 아크릴 공중합체를 사용하여 실시예 11와 동일한 방법으로 염화비닐 수지를 제조하여 용융시간, 발포성 및 미겔화물의 정도를 평가한 후 그 결과를 표 2에 나타내었다.

5

[실시예 20]

실시예 10에서 제조한 아크릴 공중합체를 사용하여 실시예 11와 동일 한 방법으로 염화비닐 수지를 제조하여 용융시간, 발포성 및 미겔화물의 정 도를 평가한 후 그 결과를 표 2에 나타내었다.

10

[비교예 8]

비교예 1에서 제조한 아크릴 공중합체를 사용하여 실시예 9와 동일한 방법으로 염화비닐 수지를 제조하여 용융시간, 발포성 및 미겔화물의 정도 를 평가한 후 그 결과를 표 2에 나타내었다.

15

[비교예 9]

비교예 2에서 제조한 아크릴 공중합체를 사용하여 실시예 9와 동일한 방법으로 염화비닐 수지를 제조하여 용융시간, 발포성 및 미겔화물의 정도 를 평가한 후 그 결과를 표 2에 나타내었다.

20

[비교예 10]

비교예 3에서 제조한 아크릴 공중합체를 사용하여 실시예 9와 동일한 방법으로 염화비닐 수지를 제조하여 용융시간, 발포성 및 미겔화물의 정도 를 평가한 후 그 결과를 표 2에 나타내었다.

[비교예 11]

비교예 4에서 제조한 아크릴 공중합체를 사용하여 실시예 9와 동일한 방법으로 염화비닐 수지를 제조하여 용융시간, 발포성 및 미겔화물의 정도 를 평가한 후 그 결과를 표 2에 나타내었다.

5

[비교예 12]

비교예 5에서 제조한 아크릴 공중합체를 사용하여 실시예 9와 동일한 방법으로 염화비닐 수지를 제조하여 용융시간, 발포성 및 미겔화물의 정도 를 평가한 후 그 결과를 표 2에 나타내었다.

10

[비교예 13]

비교예 6에서 제조한 아크릴 공중합체를 사용하여 실시예 9와 동일한 방법으로 염화비닐 수지를 제조하여 용융시간, 발포성 및 미겔화물의 정도 를 평가한 후 그 결과를 표 2에 나타내었다.

15

[비교예 14]

비교예 7에서 제조한 아크릴 공중합체를 사용하여 실시예 9와 동일한 방법으로 염화비닐 수지를 제조하여 용융시간, 발포성 및 미겔화물의 정도 를 평가한 후 그 결과를 표 2에 나타내었다.

[丑 1]

7	분	반응단계에서의 주요성분(g)							
		1차 반응	2차 반응	3차반응					
	1	부틸아크릴레이트(59.5)	메틸메타크릴레이트(229.5)	메틸메타크릴레이트(229.5)					
실		아릴메타크릴레이트(0.5)	부틸아크릴레이트(40.5)	부틸아크릴레이트(40.5)					
시	2	에틸아크릴레이트(59.5)	메틸메타크릴레이트(229.5)	메틸메타크릴레이트(229.5)					
예		아릴메타크릴레이트(0.5)	부틸아크릴레이트(40.5)	부틸아크릴레이트(40.5)					
ł	3	1:1의 부틸아크릴레이트와	메틸메타크릴레이트(229.5)	메틸메타크릴레이트(229.5)					
		에틸아크릴레이트(59.5)	에틸아크릴레이트(59.5) 부틸아크릴레이트(40.5)						
		아릴메타크릴레이트(0.5)							
	4	부틸아크릴레이트(59.5)	메틸메타크릴레이트(216.0)	메틸메타크릴레이트(216.0)					
		아릴메타크릴레이트(0.5)	부틸아크릴레이트(54.0)	부틸아크릴레이트(54.0)					
	5	메틸메타크릴레이트(216.0)	부틸아크릴레이트(59.5)	메틸메타크릴레이트(216.0)					
		부틸아크릴레이트(54.0)	아릴메타크릴레이트(0.5)	부틸아크릴레이트(54.0)					
	6	메틸메타크릴레이트(216.0)	메틸메타크릴레이트(216.0)	부틸아크릴레이트(59.5)					
İ	_	부틸아크릴레이트(54.0)	부틸아크릴레이트(54.0)	아릴메타크릴레이트(0.5)					
	7	에틸아크릴레이트(59.5)	메틸메타크릴레이트(216.0)	메틸메타크릴레이트(216.0)					
		아릴메타크릴레이트(0.5)	부틸아크릴레이트(54.0)	부틸아크릴레이트(54.0)					
	8	1:1의 부틸아크릴레이트와	메틸메타크릴레이트(216.0)	메틸메타크릴레이트(216.0)					
		에틸아크릴레이트(59.5)	부틸아크릴레이트(54.0)	부틸아크릴레이트(54.0)					
	<u> </u>	아릴메타크릴레이트(0.5)							
	9	부틸아크릴레이트(59.5)	메틸메타크릴레이트(216.0)	메틸메타크릴레이트(216.0)					
		아릴메타크릴레이트(0.5)	부틸아크릴레이트(54.0)	부틸아크릴레이트(54.0)					
	10	부틸아크릴레이트(59.5)	메틸메타크릴레이트(216.0)	메틸메타크릴레이트(216.0)					
	 	아릴메타크릴레이트(0.5)	부틸아크릴레이트(54.0)	부틸아크릴레이트(54.0)					
	1	부틸아크릴레이트(59.5)	메틸메타크릴레이트(229.5)	메틸메타크릴레이트(229.5)					
비			부틸아크릴레이트(40.5)	부틸아크릴레이트(40.5)					
亚	2	메틸메타크릴레이트(216.0)	부틸아크릴레이트(59.5)	메틸메타크릴레이트(216.0)					
예		부틸아크릴레이트(54.0)		부틸아크릴레이트(54.0)					
	3	부틸아크릴레이트(58.5)	메틸메타크릴레이트(229.5)	메틸메타크릴레이트(229.5)					
	<u> </u>	아릴메타크릴레이트(1.5)	부틸아크릴레이트(40.5)	부틸아크릴레이트(40.5)					
	4	부틸아크릴레이트(59.9)	메틸메타크릴레이트(229.5)	메틸메타크릴레이트(229.5)					
	L	아릴메타크릴레이트(0.1)	부틸아크릴레이트(40.5)	부틸아크릴레이트(40.5)					
	5	부틸아크릴레이트(26.78)	메틸메타크릴레이트(229.2)	메틸메타크릴레이트(229.2)					
		아릴메타크릴레이트(0.22)	부틸아크릴레이트(57.3)	부틸아크릴레이트(57.3)					
	6	부틸아크릴레이트(92.23)	메틸메타크릴레이트(202.8)	메틸메타크릴레이트(202.8)					
	<u> </u>	아릴메타크릴레이트(0.77)	부틸아크릴레이트(50.7)	부틸아크릴레이트(50.7)					
	7	메틸메타크릴레이트(51.0)	메틸메타크릴레이트(229.5)	메틸메타크릴레이트(229.5)					
		부틸아크릴레이트(9.0)	부틸아크릴레이트(40.5)	부틸아크릴레이트(40.5)					

【丑 2】

구분		팽	중량평균	-	구분	용용	미겔	발포성		
		윤	분자량			시간	화물	발포체	발포	발포셀의
		도	(×10,000)			(s)		밀도	배율	균일성
								(g/c㎡)		
	1	6.1	430		11	93	4.0	0.72	1.65	4.5
실	2	6.6	410	실	12	89	4.0	0.73	1.63	4.0
시	3	6.3	410	시	13	92	4.0	0.73	1.63	4.5
예	4	6.2	420	예	14	90	5.0	0.71	1.68	4.5
	5	5.9	410		15	88	5.0	0.72	1.65	4.0
	6	5.6	410		16	88	4.0	0.73	1.63	4.0
	7	6.1	410		17	88	5.0	0.73	1.63	4.0
	8	6.5	420		18	90	5.0	0.74	1.61	4.5
	9	6.0	650		19	93	5.0	0.68	1.75	5.0
	10	5.8	910		20	95	5.0	0.67	1.78	5.0
	1	-	400		8	90	5.0	0.79	1.51	3.0
비	2	-	410	비	9	88	5.0	0.77	1.55	3.0
교	3	2.3	420	교	10	89	4.0	0.79	1.51	3.0
예	4	11.2	440	예	11	85	4.0	0.72	1.65	3.0
	5	6.2	450		12	87	5.0	0.79	1.51	3.5
	6	6.4	400		13	92	4.0	0.73	1.63	3.0
	7	_	400		14	98	4.0	0.82	1.45	4.0

상기 표 2에 나타낸 바와 같이, 가교제인 아릴메타크릴레이트와 알킬 아크릴레이트로부터 제조된 가교체를 형성하는 실시예 1 내지 10의 아크릴 5 계 공중합체를 이용하여 제조한 실시예 11 내지 20의 염화비닐 수지는 가교 제인 아릴메타크릴레이트를 첨가하지 않아 가교체를 형성하지 않는 비교예 1 내지 2의 아크릴계 공중합체를 이용하여 제조한 비교예 8 내지 9의 염화 비닐 수지에 비하여 발포밀도, 발포비율 및 발포셀의 균일성이 우수함을 알 수 있다.

10 또한, 3에서 10사이의 팽윤도를 갖는 실시예 1 내지 10의 아크릴계

공중합체를 이용하여 제조한 실시예 11 내지 20의 염화비닐 수지에 비하여 2.1의 팽윤도를 갖는 비교예 3의 아크릴계 공중합체를 이용하여 제조한 비교예 10의 염화비닐 수지는 다이 스웰(die swell)을 효과적으로 발현하지 못하여 발포배율이 낮음을 알 수 있다. 그리고, 11.2의 팽윤도를 갖는 비교예 4의 아크릴계 공중합체를 이용하여 제조한 비교예 11의 염화비닐 수지는 발포배율은 높으나 가공을 균일하게 하지 못하여 발포특성이 부족하였다.

5

10

또한, 알킬 아크릴레이트와 가교제의 총량이 아크릴계 공중합체를 형성하는 단량체들의 함량에 대하여 4.5중량%인 비교예 5의 아크릴계 공중합체를 이용하여 제조한 비교예 12는 발포 배율이 낮아 좋은 발포 성형물을 형성하지 못했으며, 15.5중량%인 비교예 6의 아크릴계 공중합체를 이용하여 제조한 비교예 13은 균일한 발포셀을 형성하지 못했다.

또한, 가교제인 아릴메타크릴레이트를 첨가하지 않아 가교체를 형성하지 않는 비교예 7의 아크릴계 공중합체를 이용한 비교예 14도 높은 발포배율의 발포 성형체를 형성하지 못하였다.

15 또한, 분자량이 높은 실시예 9와 10의 아크릴계 공중합체를 이용하여 제조한 실시예 19와 20의 염화비닐 수지는 분자량의 상승에 따른 용융강도의 증가로 균일한 발포셀을 형성하였다.

따라서, 위와 같은 실시예 및 비교예들을 통하여 아크릴계 공중합체가 특정범위의 팽윤도를 가지는 가교체를 일정량 함유하고 또한 분자량이 높을수록 발포성에 유리하다는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 실시예들이 비교예에 비하여 수지의 용융강도와 다이 스웰의 균형을 잘 이루어 낮은 발포 밀도 및 균일한 발포셀을 제공하기 때문이다.

실시예 21 내지 26 및 비교예 15 내지 17: 아크릴계 공중합체를 이용 25 한 충격 강도가 우수한 염화비닐 수지의 제조

[실시예 21]

15

(1) 아크릴계 충격보강제의 제조

이온교환수 415.8g를 반응기 내부에 투입하고 질소 세척과 함께 온도를 78℃까지 승온시켰다. 이온교환수의 온도가 78℃에 도달하면 부틸 아크릴레이트 43.56g, 1,3-부탄디올 디아크릴레이트 0.72g, 메타크릴산 0.72g 및 8 % 지방산 칼륨염 용액 24.21g를 각각 일시에 투입하였다. 반응기의 내부 온도를 78℃로 유지하면서 3% 포타슘퍼설페이트 용액 12.6g를 첨가하여 시이드 반응시킴으로써 고무라텍스를 제조하였다. 질소 세척은 반응이종결될 때까지 연속적으로 수행하였다.

시이드 반응에서 제조된 고무라텍스 276.45g 및 8% 지방산 칼륨염 용액 9.37g를 차례로 반응기에 첨가하여, 질소 세척과 함께 온도를 78℃까지 승온시켰다. 승온시킨 후 15℃의 온도에서 교반하여 프리에멀젼 상태로 만든 이온교환수 180.3g, 부틸 아크릴레이트 288.9g, 1,3-부탄디올 디아크릴레이트 0.35g, 아릴 메타크릴레이트 0.75g, 8% 지방산 칼륨염 용액 34.67g 및 3% 포타슘퍼설페이트 용액 8.33g의 혼합물을 반응기에 투입하여 1차 코어 반응을 수행하였다. 반응기의 온도는 78℃로 일정하게 유지하였으며, 질소 세척은 반응이 종결될 때까지 연속적으로 수행하였다.

이온교환수 59.2g, 부틸 아크릴레이트 109.2g, 1,3-부탄디올 디아크 20 릴레이트 0.15g, 아릴 메타크릴레이트 0.65g, 8% 지방산 칼륨염 용액 15.62g 및 3% 포타슘퍼설페이트 용액 6.67g의 혼합물을 교반하여 프리에멀 젼 상태로 만든 후, 1차 코어 반응이 끝난 반응기에 펌프를 이용하여 1시간 동안 투입하여 2차 코어 반응을 수행하였으며, 투입이 끝난 후 1시간 동안 숙성시킴으로써 반응을 종결하였다. 반응기의 온도는 78℃로 일정하게 유 25 지하였으며, 질소 세척은 반응이 종결될 때까지 연속적으로 수행하였다. 이온교환수 97.4g, 메틸 메타크릴레이트 71.25g, 에틸 아크릴레이트 3.75g, 아크릴로니트릴 2.8g, 8% 지방산 칼륨염 용액 9.37g 및 3% 포타슘퍼설페이트 용액 6.33g의 혼합물을 충분히 교반시켜 프리에멀젼 상태로 만든후, 반응기에 1.5 시간 동안 투입하여 셀 반응을 수행하였으며, 1시간 동안숙성시킴으로써 반응을 종결하였다. 반응기의 온도는 78℃로 일정하게 유지하였으며, 질소 세척은 반응이 종결될 때까지 연속적으로 수행하였다. 반응을 종결하여 라텍스 상태의 아크릴계 충격보강제를 제조하였으며, 라텍스 상태의 충격보강제를 염화칼슘으로 응집, 탈수 및 건조시켜 분말상의 아크릴계 충격보강제를 제조하였다.

10

25

(2) 충격보강제와 아크릴계 공중합체의 혼합물 제조

상기 (1)에서 제조한 아크릴계 충격보강제 90g와 실시예 4에서 제조한 아크릴 공중합체 10g를 분말상으로 혼합한 후 100℃까지 승온하면서 헨셀 믹서기를 이용하여 혼련(Mixing)시켜 충격보강제와 아크릴계 공중합체의 15 혼합물을 제조하였다.

(3) 충격보강제와 아크릴계 공중합체를 포함하는 염화비닐 수지의 제 조

염화비닐수지(LS-100, LG화학 제조) 100g, 틴계 열안정제인 BT-107 20 2.0g, 칼슘스테아레이트(Ca-St) 1.2g, 폴리에틸렌 왁스(PE Wax) 1.0g, 가공 조제(PA822, LG화학 제품) 1.5g 및 충진제(CaCO₃) 14g 및 상기 (2)의 충격보 강제와 아크릴계 공중합체의 혼합물 6g를 혼합한 후 115℃까지 승온하면서 헨셀 믹스기를 이용하여 혼련시켜 염화비닐 수지를 제조하였다.

(4) 충격보강제와 아크릴계 공중합체를 포함하는 염화비닐 수지의 압

출량 측정

상기 (3)에서 제조한 염화비닐 수지를 트윈 스크류 압출기를 이용하여 170℃, 180℃, 185℃ 및 190℃의 가공온도 조건에서 직경 0.635cm의 모세관 다이 출구 밑에서 뜨거운 압출물을 즉시 절단하여 0.8cm로 반복되는 길이의 압출물을 수집하여 중량을 3회 측정하여 평균함으로써 압출량을 측정한 후 그 결과를 표 3에 나타내었다.

- (5) 충격보강제와 아크릴계 공중합체를 포함하는 염화비닐 수지의 샤 르피 충격강도 측정
- 10 상기 (3)에서 제조한 염화비닐 수지를 2-롤밀을 이용하여 190℃의 온도에서 7분 동안 밀링(milling)하여 만든 0.6mm의 시이트를 150mm×200mm 크기로 절단한 후 밀링 방향을 일정하게 3mm×170mm×220mm의 몰드(mold)에 저 적충하고, 195℃의 가열 프레스를 사용하여 8분 동안 예열(0.5kg), 2분 동안 압축(10kg), 3분 동안 냉각(10kg)하여 3mm 두께의 시편을 제조하였다.
 15 제조된 시편을 ASTM D-256 규격에 따라 23℃ 및 -10℃의 온도에서 충격강도를 측정한 후, 그 결과를 표 3에 나타내었다.
 - (6) 충격보강제와 아크릴계 공중합체를 포함하는 염화비닐 수지의 용 융시간 측정
- 20 실시예 11와 동일한 방법으로 염화비닐 수지의 용융시간을 측정하여 표 3에 나타내었다.

[실시예 22]

충격보강제와 아크릴계 공중합체의 혼합물을 제조하기 위하여 실시예 25 17의 (1)에서 제조한 아크릴계 충격보강제 85g와 실시예 4에서 제조한 아크 릴 공중합체 15g를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 21과 동일하게 충격보 강제와 아크릴계 공중합체를 포함하는 염화비닐 수지를 제조하여 압출량, 충격강도 및 용융시간을 측정한 후, 그 결과를 표 3에 나타내었다.

5 [실시예 23]

충격보강제와 아크릴계 공중합체의 혼합물을 제조하기 위하여 실시예 17의 (1)에서 제조한 아크릴계 충격보강제 80g와 실시예 4에서 제조한 아크 릴 공중합체 20g를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 21과 동일하게 충격보 강제와 아크릴계 공중합체를 포함하는 염화비닐 수지를 제조하여 압출량, 충격강도 및 용융시간을 측정한 후, 그 결과를 표 3에 나타내었다.

[실시예 24]

충격보강제와 아크릴계 공중합체의 혼합물을 제조하기 위하여 실시예 17의 (1)에서 제조한 아크릴계 충격보강제 90g와 실시예 4에서 제조한 아크릴 공중합체 10g를 사용하고, 충격보강제와 아크릴계 공중합체의 혼합물을 제조할 때, 분말상이 아닌 라텍스상으로 혼합한 후 염화칼슘으로 응집, 탈수 및 건조하여 혼합물을 제조하는 것을 제외하고는, 실시예 21과 동일하게 충격보강제와 아크릴계 공중합체를 포함하는 염화비닐 수지를 제조하여 압출량, 충격강도 및 용용시간을 측정한 후, 그 결과를 표 3에 나타내었다.

20

25

15

[실시예 25]

충격보강제와 아크릴계 공중합체의 혼합물을 제조하기 위하여 실시예 17의 (1)에서 제조한 아크릴계 충격보강제 85g와 실시예 4에서 제조한 아크 릴 공중합체 15g를 사용하고, 충격보강제와 아크릴계 공중합체의 혼합물을 제조할 때, 분말상이 아닌 라텍스상으로 혼합한 후 염화칼슘으로 응집, 탈

수 및 건조하여 혼합물을 제조하는 것을 제외하고는, 실시예 21과 동일하게 충격보강제와 아크릴계 공중합체를 포함하는 염화비닐 수지를 제조하여 압 출량. 충격강도 및 용융시간을 측정한 후, 그 결과를 표 3에 나타내었다.

5 [실시예 26]

충격보강제와 아크릴계 공중합체의 혼합물을 제조하기 위하여 실시예 17의 (1)에서 제조한 아크릴계 충격보강제 80g와 실시예 4에서 제조한 아크릴 공중합체 20g를 사용하고, 충격보강제와 아크릴계 공중합체의 혼합물을 제조할 때, 분말상이 아닌 라텍스상으로 혼합한 후 염화칼슘으로 응집, 탈수 및 건조하여 혼합물을 제조하는 것을 제외하고는, 실시예 21과 동일하게 충격보강제와 아크릴계 공중합체를 포함하는 염화비닐 수지를 제조하여 압출량, 충격강도 및 용융시간을 측정한 후, 그 결과를 표 3에 나타내었다.

[비교예 15]

충격보강제와 아크릴계 공중합체의 혼합물을 제조하기 위하여 실시예 17의 (1)에서 제조한 아크릴계 충격보강제 95g와 실시예 4에서 제조한 아크 릴 공중합체 5g를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 21과 동일하게 충격보강제와 아크릴계 공중합체를 포함하는 염화비닐 수지를 제조하여 압출량, 충격강도 및 용융시간을 측정한 후, 그 결과를 표 3에 나타내었다.

20

25

15

10

[비교예 16]

충격보강제와 아크릴계 공중합체의 혼합물을 제조하기 위하여 실시예 17의 (1)에서 제조한 아크릴계 충격보강제 70g와 실시예 4에서 제조한 아크 릴 공중합체 30g를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 21과 동일하게 충격보 강제와 아크릴계 공중합체를 포함하는 염화비닐 수지를 제조하여 압출량,

충격강도 및 용융시간을 측정한 후, 그 결과를 표 3에 나타내었다.

[비교예 17]

실시예 4에서 제조한 아크릴 공중합체는 사용하지 않고, 실시예 21의 5 (1)에서 제조한 아크릴계 충격보강제만을 100g를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 21과 동일하게 충격보강제만을 포함하는 염화비닐 수지를 제조하여 압출량, 충격강도 및 용융시간을 측정한 후, 그 결과를 표 3에 나타내었다.

【丑 3】

		혼합	아크릴계	충격보강제	압출량	충격강도		용용
구분		물의	공중합체의	의 함량	(g)	(kgcm/cm)		시간
		상태	함량(중량부)	(중량부)		23℃ -10℃		(초)
	21	분말	10	90	1.07	26.8	8.1	102
실	22	분말	15	. 85	1.09	27.5	8.3	94
시	23	분말	20	80	1.15	29.1	8.6	90
예	24	라텍스	10	90	1.05	27.1	8.2	105
	25	라텍스	15	85	1.07	28.3	8.5	89
	26	라텍스	20	80	1.12	28.9	8.7	90
비	15	분말	5	95	1.02	22.4	6.9	110
교	16	분말	30	70	1.17	21.9	7.1	76
예	17	-	-	100	0.95	22.4	7.6	121

10

상기 표 3에서 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따라 제조된 아크릴계 공중합체를 5 내지 30중량부 범위 내에서 사용하고, 충격보강제를 70 내지 95중량부 범위 내에서 사용한 실시예 21 내지 26의 염화비닐계 수지는 충격 보강제와 아크릴계 공중합체를 분말 상태로 혼합하거나 라텍스 상태로 혼합 15 하는 것에 상관없이 충격강도가 우수하면서도 가공성이 저하되지 않음을 알 수 있다. 여기서 가공성은 압출량과 용용시간으로써 알 수 있는데, 압출량 이 많을수록 가공성이 좋은 것이며, 용융시간은 사용조건에 따라 다를 수 있으나, 발포의 조건을 고려할 때 80 내지 110초가 적당하며, 90초일때가 최적이다. 즉, 충격보강제 95중량부와 아크릴계 공중합체 5중량부를 사용한 비교예 15의 염화비닐 수지는 아크릴계 공중합체의 가공 특성을 충분히 발휘하지 못하여 가공성이 부족하였고, 충격보강제 70중량부와 아크릴계 공중합체 30중량부를 사용한 비교예 16의 염화비닐 수지는 아크릴계 공중합체 가 충격보강제의 효과를 저해하여 충격강도가 낮았으며, 아크릴계 공중합체를 사용하지 않고 충격 보강제만을 단독으로 사용한 비교예 17의 염화비닐 수지는 용융 시간이 매우 길어 염화비닐 수지의 열적 안정성을 저하시키고 군일한 성형체를 형성시키지 못하는 등의 가공성이 불량하고, 충격 강도가 저하됨을 알 수 있었다.

Industrial Applicability

5

이상에서 설명한 바와 같이 본 발명에 의한 아크릴계 공중합체는 염 5 화비닐계 수지 조성물에 일정한 비율로 첨가되어 염화비닐계 수지의 가공성 을 향상시키고 우수한 발포 성형체를 제공하며, 충격보강제와 함께 첨가되 어 염화비닐 수지의 충격강도를 더욱 향상시키는 효과가 있는 유용한 발명 인 것이다.

상기에서 본 발명은 기재된 구체예를 중심으로 상세히 설명되었지만, 20 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변형 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구 범위에 속하는 것도 당연한 것이다.

What is claimed is:

【청구항 1】

5

15

- (가) 가교제와 알킬 아크릴레이트 단량체 5 내지 15중량%로 제조된 알킬 아크릴레이트계 가교체;
 - (나) 메틸 메타크릴레이트 55 내지 90중량%; 및
- (다) 알킬 아크릴레이트 화합물과 알킬 메타크릴레이트 화합물로 이루어지는 군으로부터 1 종 이상 선택되는 단량체 5 내지 40중량%;

를 포함하여 이루어짐을 특징으로 하는 아크릴계 공중합체 조성물.

【청구항 2】

10 제1항에 있어서,

상기 (가)의 알킬 아크릴레이트계 가교체의 팽윤도가 3 내지 10임을 특징으로 하는 아크릴계 공중합체 조성물.

【청구항 3】

제1항에 있어서.

상기 (가)의 알킬 아크릴레이트계 가교체가 가교제와 알킬 아크릴레이트 화합물로부터 제조됨을 특징으로 하는 아크릴계 공중합체 조성물.

【청구항 4】

제3항에 있어서.

상기 가교제가 아릴 메타크릴레이트, 트리메틸올프로판, 트리아크릴 20 레이트 및 디비닐 벤젠으로 이루어진 군으로부터 선택됨을 특징으로 하는 아크릴계 공중합체 조성물.

【청구항 5】

제3항에 있어서.

상기 알킬 아크릴레이트 화합물이 알킬기의 탄소수가 1~18인 선형, 25 _결가지형 또는 시클릭형임을 특징으로 하는 아크릴계 공중합체 조성물.

【청구항 6】

제3항에 있어서.

상기 알킬 아크릴레이트 화합물이 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, 라우릴 아크릴레이트, 스테아릴 아크릴레이트, 5 2-에틸헥실 아크릴레이트 및 시클로헥실 아크릴레이트로 이루어지는 군으로 부터 1 중 이상 선택됨을 특징으로 하는 아크릴계 공중합체 조성물.

【청구항 7】

제1항에 있어서.

상기 (다)의 알킬 아크릴레이트 화합물이 알킬기의 탄소수가 1~18인 선형, 곁가지형 또는 시클릭형이고, 상기 (다)의 알킬 메타크릴레이트 화합물이 알킬기의 탄소수가 2~18인 선형 또는 시클릭형임을 특징으로 하는 아크릴계 공중합체 조성물.

【청구항 8】

15

제1항에 있어서,

상기 (다)의 알킬 아크릴레이트 화합물이 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, 라우릴 아크릴레이트, 스테아릴 아크릴레이트, 2-에틸핵실 아크릴레이트 및 시클로헥실 아크릴레이트로 이루어지는 군으로부터 1 종 이상 선택되고, 상기 (다)의 알킬 메타크릴레이트 화합물이 n-부틸 메타크릴레이트, 라우릴 메타크릴레이트, 스테아릴 메타크릴레이트, 트리데실 메타크릴레이트 i-부틸 메타크릴레이트, t-부틸 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트 및 시클로헥실 메타크릴레이트로 이루어지는 군으로부터 1 종 이상 선택됨을 특징으로 하는 아크릴계 공중합체조성물.

【청구항 9】

25 제1항에 있어서,

상기 아크릴계 공중합체의 중량평균분자량이 1,000,000 내지 12,000,000임을 특징으로 하는 아크릴계 공중합체 조성물.

【청구항 10】

팽윤도가 3 내지 10인 알킬 아크릴레이트계 가교체의 원료가 되는 가교제와 알킬 아크릴레이트 단량체 5 내지 15중량%, 메틸 메타크릴레이트 55 내지 90중량% 및 알킬기의 탄소수가 1~18인 알킬 아크릴레이트 화합물과 알킬기의 탄소수가 2~18인 알킬 메타크릴레이트 화합물로 이루어지는 군으로부터 1종 이상 선택되는 단량체 5 내지 40중량%를 유화중합, 현탁중합 또는용액중합에 의하여 중합되는 것을 특징으로 하는 아크릴계 공중합체의 제조방법.

【청구항 11】

10

20

25

제10항에 있어서,

상기 유화중합에 의하여 제조되는 아크릴계 공중합체의 제조방법이

- (가) 가교제와 알킬 아크릴레이트 단량체 5 내지 15중량%를 사용하여 15 팽윤도가 3 내지 10인 알킬 아크릴레이트계 가교체를 제조하는 단계;
 - (나) 상기 (가) 단계 이전에 또는 이후에 메틸 메타크릴레이트 27.5 내지 45중량%, 알킬기의 탄소수가 1~18인 알킬 아크릴레이트 화합물과 알킬 기의 탄소수가 2~18인 알킬 메타크릴레이트 화합물로 이루어지는 군으로부 터 1 종 이상 선택되는 단량체 2.5 내지 20중량%, 유화제, 중합개시제 및 산화환원 촉매를 첨가하여 유화중합하는 단계; 및
 - (다) 메틸 메타크릴레이트 27.5 내지 45중량%, 알킬기의 탄소수가 1~18인 알킬 아크릴레이트 화합물과 알킬기의 탄소수가 2~18인 알킬 메타크 릴레이트 화합물로 이루어지는 군으로부터 1 중 이상 선택되는 단량체 2.5 내지 20중량%, 유화제, 중합개시제 및 산화환원 축매를 더 첨가하여 유화중합을 완료하는 단계;를 포함하여 이루어짐을 특징으로 하는 아크릴계 공중

합체의 제조방법.

【청구항 12】

역화비닐 수지 100중량부를 기준으로 제 1항의 아크릴계 공중합체 0.1 내지 20 중량부를 포함하여 이루어짐을 특징으로 하는 염화비닐계 수지 5 조성물.

【청구항 13】

역화비닐 수지 100중량부를 기준으로 제 1항의 아크릴계 공중합체 5 내지 30중량부 및 충격보강제 70 내지 95중량부를 포함하여 이루어짐을 특 징으로 하는 염화비닐계 수지 조성물.

10 【청구항 14】

제13항에 있어서,

상기 충격보강제가 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌(ABS), 메틸 메타 크릴레이트-부타디엔-스티렌(MBS) 및 아크릴계 화합물로 이루어진 군으로부 터 선택됨을 특징으로 하는 염화비닐계 수지 조성물.

Abstract

본 발명은 아크릴계 공중합체 조성물, 이를 제조하는 방법 및 이를 포함하는 염화비닐계 수지 조성물에 관한 것으로, 가교제와 알킬 아크릴레이트계 단량체 5 내지 15중량%로부터 제조되는 가교체와 메틸 메타크릴레이트, 알킬 아크릴레이트 및 알킬 메타크릴레이트로 이루어지는 군으로부터 1 종이상 선택되는 단량체 85 내지 95중량%로 이루어지며, 본 발명에 의한 아크릴계 공중합체 조성물을 염화비닐 수지에 첨가하는 경우 우수한 발포성의염화비닐 수지를 제공할 수 있고, 충격보강제와 혼합되어 첨가하는 경우 염화비닐 수지의 충격강도를 더욱 향상시킬 수 있는 효과가 있다.